

Research on Adipic Acid Production Process

Shuai Gao Weijia Zheng

Henan Shenma Nylon Chemical Co., Ltd., Pingdingshan, Henan, 467000, China

Abstract

adipic acid belongs to aliphatic dicarboxylic acid, has good physical and chemical stability, no toxicity, to the effectiveness of diversified functional compounds condensation, in salt, esterification, acylation reaction play a key role, the formation of polymer, in nylon, biodegradable plastic production play an irreplaceable important role. Therefore, it is necessary to fully realize the value role of adipic acid and make innovative application of new production methods, which can not only improve the production efficiency, but also optimize and control the production cost. This paper mainly on the chemical properties of adipic acid, comprehensive research, and the current commonly used adipic acid production process, such as cyclohexane oxidation process, cyclohexanol generation process, etc., but also need biological oxidation technology optimization application, improve the efficiency of adipic acid production, reduce environmental pollution, make it play a role in more areas.

Keywords

adipic acid; production process; related research

己二酸生产工艺相关研究

高帅 郑伟佳

河南神马尼龙化工有限责任公司, 中国·河南 平顶山 467000

摘要

己二酸属于脂肪族二元酸,具有良好的物化稳定性能,没有毒性,能够对多元化的官能化合物进行有效性缩合,在成盐、酯化、酰化等反应中发挥关键作用,形成高分子聚合物,在尼龙、可降解塑料生产中发挥不可替代的重要作用。因此,需要充分认识到己二酸的价值作用,并对新型的生产方式进行创新应用,既可以提升生产效率,且还可以优化控制生产成本。论文主要对己二酸物化性能进行全面分析,并对当前常用的己二酸生产工艺进行综合性研究,如环己烷氧化生成工艺、环己醇生成工艺等,同时还需要生物氧化技术进行优化应用,提高己二酸生产效率,减少环境污染,使其在更多领域发挥作用。

关键词

己二酸; 生产工艺; 相关研究

1 引言

己二酸在工业生产中的应用较为广泛,如尼龙、粘合剂、润滑剂等生产中发挥重要作用,尤其是可以为聚氨酯工业生产的开展提供充足的基础性材料。由此可见,己二酸在工业生产中占据不可替代的重要作用,需要对己二酸生产工艺进行全面性分析,详细了解不同生产工艺的特点,从而对其进行优化选择,即可以提升己二酸生产效率,且还需要控制生产成本,降低环境污染,实现经济发展与环境保护的协调性开展。

2 己二酸物化性能特点

己二酸,简称 ADA,又叫己烷二羧酸,也被叫做肥酸,分子式为 $C_6H_{10}O_4$ 。在常温条件下,己二酸呈现白色单斜晶体形态,熔点为 $152^{\circ}C$,沸点为 $337.5^{\circ}C$,在苯、环己烷中

具有一定的相溶性,且很容易在醇、醚中进行溶解,当温度降低时,在水中的溶解度也会随之降低。己二酸属于脂肪族中的二元酸,该物质的毒性较低,但是会对眼睛、皮肤、黏膜、上呼吸道产生一定的刺激作用,能够产生成盐反应、酯化反应、酰胺化反应,同时能够和二元胺、二元醇缩聚为高分子聚合物。己二酸在尼龙纤维和聚氨酯生产中发挥着重要作用,且能够在食品添加剂、医药中间体、杀虫剂、增塑剂、粘合剂等生产中得到有效应用。因此,为了提升己二酸在工业生产中的应用价值,需要结合实际情况,对己二酸生产工艺技术进行优化应用,提高生产工艺水平,同时还需要对生产成本进行严格控制,降低环境污染,为工业生产质量的提升奠定良好的基础。同时还需要对生物氧化生成技术进行优化应用,强化生产工艺环保性^[1]。

3 己二酸生产工艺技术

3.1 环己烯氧化合成技术

在环己烯氧化合成技术应用中,往往需要以苯为原料,

【作者简介】高帅(1996-),男,中国河南平顶山人,本科,助理工程师,从事己二酸生产研究。

在现代化科学技术支撑下,该技术进一步创新和优化,即利用双氧水、臭氧等氧化剂替代原来的氧化剂,形成绿色生产技术,或者可以利用空气当作氧化剂开展氧化反应,其中包含过氧化氢氧化法、臭氧氧化法、空气氧化法等。①过氧化氢氧化法,主要是以过氧化氢作为催化剂。由于过氧化氢具有较强的氧化作用,可以利用三辛基甲基铵硫酸氢盐等物质为相转移催化剂,并以浓度为30%的过氧化氢为原料,实现环己烯的直接氧化,获得己二酸,其生成率高达90%以上。通过这种方式可以有效解决环己烯与过氧化氢不互溶的问题^[2]。该方法应用中,还可以结合实际情况,对其他催化剂进行优化应用,如磷钨酸、钨酸盐以及磷酸与钨酸钠等,以便进一步提高己二酸转化率,且还可以对部分催化剂进行循环利用,减少成本投入,避免对生态环境造成破坏。在该技术应用中,可以把过氧化氢作为氧化剂,且生成物较为单一,即己二酸和水,降低对生态环境的污染和破坏,因此这是一种绿色生产技术。但是在实际应用中,过氧化氢使用量较多,成本投入较大,致使该方法难以在更大范围内进行推广和使用。因此,在未来需要着重研究增氧提高过氧化氢使用率,减少使用量,从而减少企业生产成本,强化企业市场竞争力。②臭氧氧化法,在该技术方法应用中,可以在酯类、醚类溶剂中添加被臭氧氧化了的环己烯,同时在溶剂中添加林德拉催化剂,然后还需要在溶剂中添加氢,从而对己二酸进行高效生成。但是由于臭氧的氧化性较强,具有一定的危险性,一旦反应温度控制不到位,很有可能引起严重的爆炸事故,所以需要把生产温度控制在75℃以下。该技术方法操作较为简单,且不会污染环境,能够在大范围内进行推广应用,但需要针对臭氧的危险性,采取可行性防范措施,保障己二酸生产过程的安全性及可靠性。③空气氧化法,即对空气中的氧气进行高效利用,以便对环己烯进行氧化,并将其溶于水,生成1,2-环己二醇,然后持续发生氧化反应,生成己二酸。在该方法应用中,能够提高空气中氧气的利用率,将其作为氧化剂,既可以减少成本投入,且可以强化环保效果,但是该技术操作较为复杂,反应周期较长,会在一定程度上降低己二酸获得率。为了对该方法进行广泛推广和应用,需要持续性优化升级反应环节,才能进一步提高己二酸生产率。

3.2 丁二烯合成技术

①羰基化法,在该方法应用中,需要把丁二烯作为原材料,并利用 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 和吡啶当作催化剂,把反应温度控制在130℃~175℃范围内,并反应压力控制在17.6~35.0MPa之间。在具体的反应过程中,需要利用甲醇和一氧化碳,产生羰基化反应,以便获得戊烯酸甲酯;之后开展羰基化反应,获得己二酸二甲酯;然后要把酸性离子交换树脂放入过量的水中,以便对其进行有效性水解,从而获得己二酸产品。通过该方法的应用,可以提高转化率,且生成物戊烯酸甲酯具有较高的选择性,且获得的己二酸纯度

较高。该技术方法应用中,还可以对催化剂循环利用,减少成本投入,但是操作流程较为繁杂,且反应过程复杂,对反应环境的温度、压力等条件要求比较高,需要确保环境条件达到较高的温度和压力才能开展氧化反应^[3]。

②氢羧化法,该技术应用中,需要利用丁二烯作为原材料,同时利用乙酸、氯化甲烷等当作溶剂进行使用,同时要利用钨化合物当作催化剂进行反应,条件允许的情况下还需要添加一定量的碘代甲烷和乙腈,这样可以在很大程度上提高催化剂活性,进而进一步提升反应速度,充分发挥助催和加速功能。为了提升反应速度和效果,需要把反应温度控制在150℃左右,反应压力一般为4.6MPa左右。在具体的反应操作中,要对反应条件进行严格控制,首先生成3-戊烯酸,之后把反应温度控制在90℃,压力为0.7MPa,同时添加钨液,发挥其催化功能,从而产生羰基化反应,一般情况下反应时间需要持续60分钟,从而对丁二烯进行高效转化,获得己二酸。该方法应用中,己二酸产率较低,且催化剂价格较高,成本投入过高,难以广泛推广和应用。

③氢氰化法,该技术方法主要以丁二烯为原料,将其放置在铜盐络合物环境中,同时要把反应温度进行严格控制,一般在120℃左右,进而产生氢氰化反应,从而获得两种戊烯酸,即3-戊烯酸和4-戊烯酸,然后将其向己二腈进行转化,之后将其放置在水中,发生水解反应,从而获得己二酸。该技术方法的应用,能够对丁二烯进行高效转化,己二酸获得率较高,但生成的副产品较多,分离难度较高。

3.3 环己酮合成工艺

在该技术应用中,需要以环己酮为原材料进行生产,在此过程中,需要把过氧化氢当作氧化剂进行使用,其中催化剂为钨酸钠,并把季铵盐作为相转移剂,从而强化己二酸生产效率。该技术的收益率较高,在使用过程中可以减少环境污染和破坏,减少腐蚀性、污染物的生成。在具体应用中,要建立良好的酸性配体环境,结合实际情况,对配体酸性强弱效果和结构进行灵活性调整,从而强化反应效果。当前常用的酸性配体包含硫酸、磷酸、草酸等,由于硫酸、磷酸会对反应设备造成极大的腐蚀,稳定性不足,需要采取严格的安全防范措施,且容易发生反应失误问题;草酸反应时间较长,难以有效推广^[4]。因此为了提升反应速率,需要利用无机盐硫酸氢钠作为酸性配体进行使用,从而强化反应效果。在具体的操作中,需要把环己酮当作基质,30% H_2O_2 作氧源,钨酸钠作催化剂,酸配体为无机盐,从而提高己二酸收益率。该方法应用中反应过程较为复杂,且存在一定的爆炸风险,严重限制工业化生产。

3.4 环己烷合成工艺

该方法应用中,需要以苯为原料,并对其产生加氢反应,从而形成环己烷,使其与空气发生反应,生成环己醇和环己酮混合物,即KA油,然后利用该物质生产己二酸。该技术方法应用中使用的原材料单一,生产工艺技术日渐成熟,且

原材料投入量不多,能够有效降低能耗,因此该技术方法在各个己二酸生产厂家进行广泛推广和应用。但是该方法的工艺过程较为复杂,容易出现较多的副产物,且废气、废水、固废的产生量较多,此外需要使用大量的硝酸用量,且对生产设备造成严重的腐蚀,形成大量的氮氧化物,对空气造成极大的污染和破坏,这是引起全球变暖和臭氧减少的关键因素。

3.5 生物氧化法

为了提升己二酸生产工艺的环保性和绿色化,需要对生物氧化法进行优化应用,从而减少生态环境污染问题,积极推广绿色生产技术。如可以对大肠杆菌进行处理,将其转化为D-葡萄糖,然后将其转化为儿茶酚,并进一步转化为顺,顺-己二烯二酸,在加氢作用后,获得己二酸。生物氧化法的高效应用,进一步推动了绿色生产技术的深入研究和研发,并形成了高效化的全生物合成技术,即利用褐色嗜热裂孢菌将葡萄糖或者玉米芯粉,并将其向己二酸进行转化,从而进一步提升生物氧化法应用率。该技术的应用,可以以生物资源为原料,且对反应环境的要求不高,生产过程、产物、原料不会对环境造成污染与破坏,是一种绿色生产技术。但该技术工艺还不成熟,难以对生产过程进行有效性控制,获得的己二酸纯度不高,难以进行大范围推广使用。

3.6 优化技术改进

为了提升己二酸生产效率,减少对环境的污染与破坏,需要对己二酸排出的废水和废气进行有效处理。在对废水中的有机物质进行回收利用时,可以对废水进行蒸馏,从而对废水中的有机物质进行回收利用,包含己酸过氧化氢,同时利用钴盐催化、加热及分解等操作后,在特定温度后,对其进行氧化、蒸馏、冷却等工艺,从而生成己二酸。在对废气进行处理时,主要是针对气体中的一氧化二氮进行处理,即

通过换热器回收反应后的热量,并将气体送入第二级吸收塔中,以便对二氧化氮中的硝酸进行回收。

4 结语

综上所述,随着工业化水平的提升,各个企业对己二酸的需求量逐渐提升,因此需要对己二酸生产工艺进行优化改进,从而己二酸产率和品质,同时要对生产过程中形成的废气、废水进行高效处理,强化环保效果。传统的己二酸生产工艺技术较为落后,生产效率较低,而且在生产过程中会产生大量的废气、废水,对生态环境造成极大污染与破坏,非常不利于人类社会的可持续发展。基于此,需要结合实际情况,对己二酸生产工艺技术、设备、工艺等进行升级改造,强化技术创新,尤其要对生物氧化技术进行优化应用,以便实现原材料、生产过程、生成物的绿色化和环保化,进一步提升己二酸生产收益率,为社会经济的可持续发展提供更多高品质的己二酸产品。

参考文献

- [1] 周健,潘鹏举.聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯在拉伸条件下的结晶结构演变及其同步辐射SAXS、WAXD表征[C]//第十一届全国高聚物分子与结构表征学术研讨会会议论文集,2018.
- [2] 张鹏,吴天斌,杨得鑫,等.环己烯绿色氧化制己二酸反应的研究[C]//中国化学会第29届学术年会摘要集——第28分会:绿色化学,2014.
- [3] 刘玉秀,喻宏伟,李涛,等.离子色谱法测定己二酸工艺副产物的有机酸[C]//第七届全国仪器分析及样品预处理学术研讨会论文集,2013.
- [4] 徐晶,余远斌,陈一霞,等.环己烷氧化制取己二酸反应中铁卟啉催化剂结构与其选择性关系的研究[C]//第三届全国化学工程与生物化工年会论文摘要集(上),2006.